

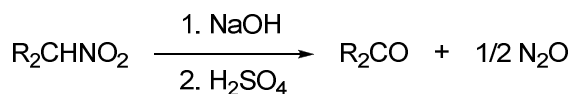


問題 27. 蓮

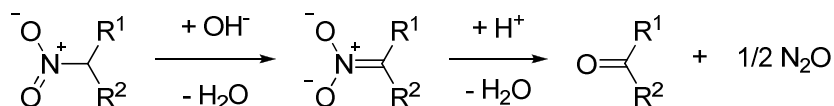
蓮は *Nelumbo nucifera* という学名で知られている。最近、ベトナムの研究者らはカナダの科学者と共同で、ヌシフェリン（訳注：*Nelumbo nucifera* の抽出物から単離されたためヌシフェリンと命名された）に β -細胞内でのインスリンの生産を促進する効果があることを発見し、**低血糖症**の治療への応用が期待されている（K. Hoa Nguyen, H. Dien Pham, B. L. Gregoire Nyomba et al. *J. of Ethnopharmacology*, **2012**, 142, 488-495）。ヌシフェリンを異なった原料から合成する方法はいくつかあるが、それらの合成法は非常に複雑で反応の収率も極めて低い。台湾にある彰化師範大学（National Changhua University of Education）の Chia-Fu Chang らは、ベンズアルデヒド誘導体の Nef 反応、Pictet-Spengler 反応、ラジカル環化反応を用い 3 工程でヌシフェリンを合成する方法を報告した（*Synth. Commun.*, **2010**, 40, 3452-3466）。



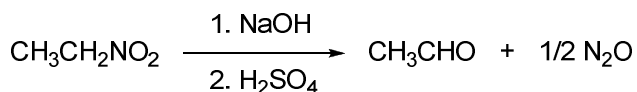
Nef 反応（John Ulric Nef, 1894 年発見）：



Nef 反応の機構：

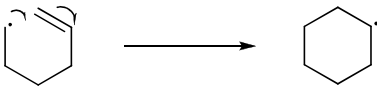


例：





ラジカル環化反応：

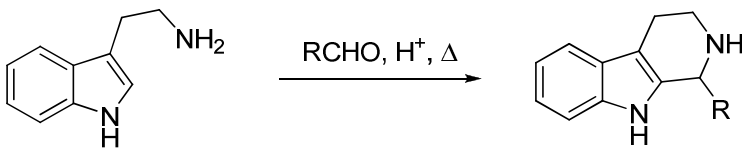


ラジカル開始剤：AIBN [アゾビスイソブチロニトリル、 $\text{Me}_2\text{C}(\text{CN})\text{N}=\text{NC}(\text{CN})\text{Me}_2$]

Pictet-Spengler 付加 - 環化反応 (Amé Pictet, Theodor Spengler, 1911 年発見)：

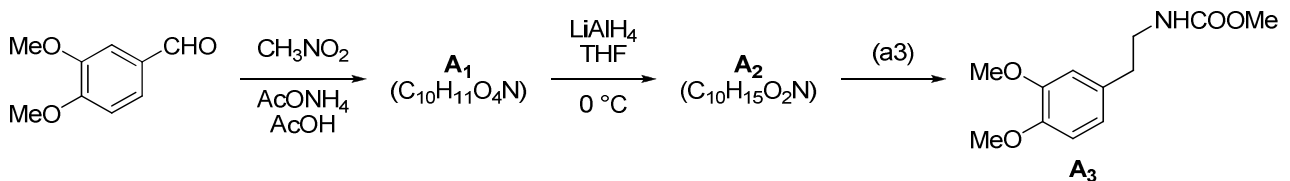
β -アリアルエチルアミンとアルデヒドまたはケトンとの縮合と、それに続く環化反応であり、酸触媒存在下、加熱条件で起こる。

例：

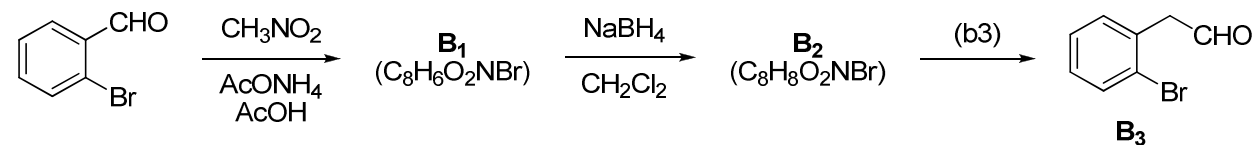


ヌシフェリンを合成する反応式は以下のとおりである：

ステップ 1：N-メトキシカルボニルアミンの合成



ステップ 2：アリアルアセトアルデヒドの合成

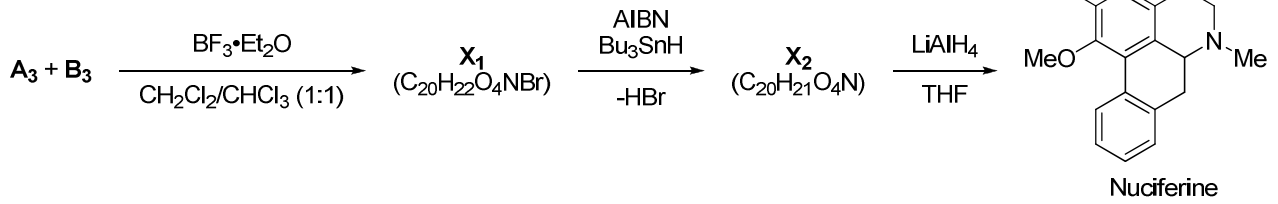


ステップ 3：ヌシフェリンの合成



46th International Chemistry
Olympiad Hanoi, Vietnam -

Preparatory Problems



1. A_1 , A_2 , B_1 , B_2 , X_1 , X_2 の構造式を答えなさい。また(a3), (b3)の反応条件を答えて、上の反応式を完成させなさい。

2. 以下の反応機構を答えなさい：

ステップ 1：3,4-ジメトキシベンズアルデヒドから A_1 の生成

ステップ 3： A_3 と B_3 からの X_1 の生成

3. 以下の変換反応で得られる二つの異性体 Y_{1a} , Y_{1b} および Y_2 の構造式を答えなさい。

